

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-231696

(43)Date of publication of application : 16.08.2002

(51)Int.Cl.

H01L 21/3065

G03F 7/42

H01L 21/027

H01L 21/306

(21)Application number : 2001-023745

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 31.01.2001

(72)Inventor : HORIBE HIDEO

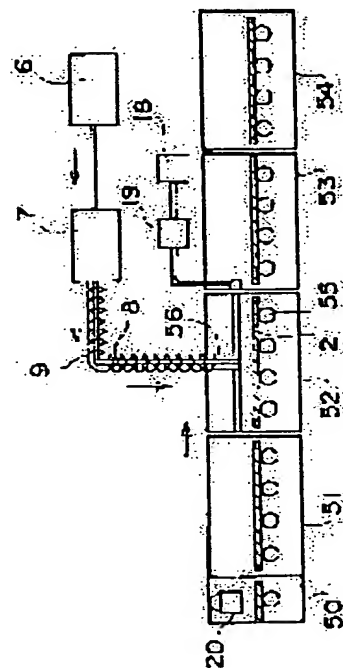
NODA SEIJI

(54) METHOD AND APPARATUS FOR REMOVING RESIST

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method and an apparatus for removing resist from a substrate at a high speed, by using ozone which environmentally friendly.

SOLUTION: An ozone-feeding means (ozone gas treatment step) for applying an ozone gas to resist of a substrate, an ultraviolet-ray irradiation means (ultraviolet-ray treatment step) for irradiating the ultraviolet rays to the resist of the substrate, and an alkaline solution feeding means (alkaline solution treatment step) for applying the alkaline solution to the resist are provided.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

BEST AVAILABLE COPY

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The ozone gassing process which ozone gas is contacted to the resist of a substrate and decomposes the component of said resist in the removal approach of the resist given to the substrate, The resist removal approach of the substrate characterized by including ultraviolet-rays down stream processing which irradiates ultraviolet rays at the resist of said substrate, and makes the component of said resist meltable at an alkali water solution, and alkali water-solution down stream processing which gives and removes an alkali water solution to said resist.

[Claim 2] Ozone gas is the resist removal approach of the substrate according to claim 1 characterized by being humid ozone content gas accompanied by humidity.

[Claim 3] An alkali water solution is the resist removal approach of the substrate according to claim 1 or 2 characterized by being a tetramethylammonium hydroxide water solution.

[Claim 4] A resist is the resist removal approach of a substrate given in any of claim 1 characterized by being the positive resist which becomes meltable in an alkali water solution by exposure of ultraviolet rays, an electron ray, an X-ray, an ion beam, etc. thru/or claim 3 they are.

[Claim 5] The resist stripper characterized by having an ozone gas supply means to give ozone gas to the resist of a substrate, a UV irradiation means to irradiate ultraviolet rays at the resist of said substrate, and an alkali water-solution supply means to give an alkali water solution to said resist.

[Claim 6] An ozone gas supply means is a resist stripper according to claim 5 characterized by having the humid-ized means which is beforehand accompanied for the ozone gas supplied by humidity, and which carries out humid ozone content gasification.

[Claim 7] An alkali water-solution supply means is a resist stripper according to claim 5 or 6 characterized by supplying a tetramethylammonium hydroxide water solution.

[Claim 8] A resist is a resist stripper given in any of claim 5 characterized by being the positive resist which becomes meltable in an alkali water solution by exposure by ultraviolet rays, the electron ray, the X-ray, an ion beam, etc. thru/or claim 7 they are.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the approach and equipment from which the resist of a substrate is removed in the production process of micro processing, such as a semi-conductor represented by IC, LSI, etc., LCD, and a printed circuit board.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the production process of micro processing in the semiconductor device represented by the conventional IC, LSI, etc. First, various membrane formation by CVD, sputtering, etc. is performed to substrates, such as silicon. Then, a photosensitive organic high molecular compound (henceforth a resist) is applied. Negatives are developed with an alkali water solution or a drug solution after exposure through the mask in which the necessary circuit pattern was formed, by ultraviolet rays with specific wavelength, the electron ray, the X-ray, an ion beam, etc., and a resist pattern is formed on a substrate. Furthermore, diffusion, an ion implantation, etc. of wet etching, the dry etching by RIE (reactive ion etching), and an impurity element by the drug solution are performed. And in the last phase, the resist on the substrate which a series of above processings ended is removed. Generally, in production processes, such as LSI, a series of actuation of the above membrane formation, resist spreading, various kinds of processings, and subsequent resist removal is usually mostly repeated only for the number of mask number of sheets dozens times.

[0003] Moreover, a circuit is formed in a glass substrate of the technique as the above-mentioned semi-conductor production process also with the almost same LCD production process. however, there are [that substrate size is large in a LCD production process as compared with a semi-conductor production process, that the line breadth of a circuit is thick, that there is little mask number of sheets (there are few counts of processing), and] few classes of processing (for example, there is no ion implantation) — a different field also has things etc.

[0004] Since it has a bad influence on a subsequent process as resist removal is imperfect although various kinds of approaches are adopted in order to remove the resist of a substrate, it is indispensable to remove a resist completely. Especially, the degree of integration of a circuit increases like recently, and if the line breadth of the circuit formed becomes thin, the effect of a resist residue will pose a big problem as compared with the case where a degree of integration is low. For this reason, removing a resist completely from on a substrate is called for, and it is usually performed by the dry process which uses the wet method by the drug solution, or the oxygen plasma.

[0005] In the resist removal approach by wet, in the semi-conductor field, in order to usually use the sulfuric acid with high concentration and to heighten the oxidation capacity of a sulfuric acid further, mixing a hydrogen peroxide is performed. Moreover, in the LCD field, since the substrate size to be used is large, with dry process, the resist removal homogeneity on a substrate is not acquired, but the wet method is performed at a rate which is about 100%. Specifically, the resist processing solution "106 Solvent" (dimethyl sulfoxide/monoethanolamine = 30% / 70%) of dedication is used by most manufacturers. However, this "106 Solvent" has been hundreds of yen more than/a liter and the expensive technical problem that its cost reduction and environmental load reduction based on that effluent are big since there is also much that amount used, two or more number 100 cc/m per one process, and.

[0006] On the other hand, drug solutions, such as permanganic acid, are used in removal of the organic

substance (smear) of a printed circuit board. In order for these drug solutions to remove a resist and the affix which is not desirable and to remove the affix of the drug solution which remains, or others after that, washing in ultrapure water etc. is performed widely. However, also in which the above-mentioned approach, it is expensive and it necessary to use the large drug solution of an environmental load in large quantities.

[0007] Now, ozone has strong oxidizing power, and since it decomposes and after a reaction returns to oxygen again, it does not have a residual property and has the features of being environment-friendly. Moreover, it is also checked that there is effectiveness which washes a substrate. The method of removing the affix which is not desirable as for the organic substance etc., using this ozone gas as the resist removal approach of an environment-friendly substrate is proposed until now.

[0008] For example, in JP,11-219926,A, the method of removing an organic contamination from a semiconductor substrate is indicated with the gaseous mixture which consists of matter which works as a steam, ozone gas, and an OH radical scavenger. In the process using the conventional ozone and the water before this indication, if substrate temperature is raised for the improvement in a resist removal rate, by the pyrosphere, the solubility of the ozone in the mixolimnion of the water and ozone which were formed on the substrate front face will be regulated, and a removal rate will fall.

[0009] However, as shown in drawing 6, it is constituted from the equipment by the approach of this official report by the ozone diffuser 102 located in the bottom of the quartz tank 101 into which a liquid is put, and the quartz tank 101 concerned. A life can make it easy to be able to make thin the mixolimnion on processed substrate 103 front face, and to arrive short **** and a reactant high ozone component at a wafer front face by making the ozone diffused in the liquid act on the processed substrate 103 installed above the quartz tank 101.

[0010] Moreover, in JP,5-152270,A, the method of making the ozone content gas which passed the inside of processing liquid act on the processed material on the front face of a substrate is indicated. As the equipment by the approach of this official report is shown in drawing 7, the processing room 110 consists of the substrate installation base 111 in which a substrate 112 is laid, a gas distributor 118, a hole 119, and supply nozzle 121 grade. Further in the processing room 110 The ozonolysis equipment 120 which decomposes ozone through an exhaust pipe 113, the oxygen tank 115 equipped through the ozone content gas supply pipe 117, and the ozone generator 114 and gas contactor 116 grade are installed.

[0011] An organic substance coat can be removed with this equipment, without a substrate front face's getting wet gradually by this ozone, forming the thin film of water in a substrate front face, and heating a substrate, if an ozone content gas is introduced into processing substrate 112 front face after letting for example, the inside of ultrapure water pass for an ozone content gas.

[0012] In addition, a large number [the proposal about the resist removal using ozone / JP,2000-077387,A, JP,2000-058496,A, JP,11-295905,A, JP,11-165136,A, JP,10-199857,A, etc.].

[0013] Moreover, the method of removing a resist is indicated by Kogyo Chosakai Publishing Co., Ltd. and the 137-148th page of "the electronic ingredient and the 1981 separate volume" of November 10, Showa 56 issue using ozone gas and ultraviolet rays, for example. In this publication, the active oxygen dissociated by the excitation reaction of the ozone gas obtained by oxygen gas by irradiating the wavelength of 184nm and 254nm ultraviolet rays as a removal device of a resist is explained to oxidize and to decompose a resist into the volatile low-molecular one of CO₂, H₂O, and N₂ grade. Moreover, in JP,1-233728,A, after generating ozone beforehand, activating ozone is indicated by irradiating the wavelength of 184nm, and 254nm ultraviolet rays at this.

[0014] In addition, there are the following as a proposal which removes a resist without using ozone. First, by JP,11-176812,A, after disassembling the component of the resist by irradiating light at a resist, ashing processing is performed and the method of aiming at improvement in a throughput is indicated. The resist of polymethylmethacrylate or a polyvinyl alcohol system is mentioned as a resist in this case. After an optical exposure performs principal chain cutting of a resist, a resist removal rate can be raised by carrying out ashing processing. Next, in JP,2000-206707,A, the approach and equipment which dissolve a resist with a developer and are removed are indicated after exposing to a resist.

[0015]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the resist removal approach of the substrate currently indicated by above-mentioned JP,11-219926,A and above-mentioned JP,5-152270,A, since the thin thin film of ozonization liquid is formed in a substrate front face and diffusion of ozone is no longer barred, it is indicated that a resist is removable at high speed. However, even if it uses these technique, as compared

with the resist removal process by the drug solution using a sulfuric acid or the resist processing solutions (106 solvents etc.) of dedication, there is a problem that a resist removal rate is very slow at about 1/5.

[0016] Moreover, although ozone tends to be activated and it is going to raise a resist removal rate by the approach currently indicated by JP,1-233728,A by irradiating at ozone that whose wavelength is 184nm and 254nm as ultraviolet rays, although a resist removal rate improves slightly, if it compares with the thing using a drug solution, in a low-temperature process 100 degrees C or less, it is very late.

[0017] Moreover, by the resist removal approach of the substrate currently indicated by JP,11-176812,A, since the resist is limited to the resist of the type which carries out principal chain cutting by the optical exposure of polymethylmethacrylate or a polyvinyl alcohol system, even if it applies to the novolak system positive resist (cresol system novolak resin + naphthoquinonediazide) which is a resist usually used, a resist removal rate does not improve. In the LCD manufacture field, since the novolak system positive resist is used about 100%, application in this field is especially difficult.

[0018] Moreover, although it is the approach of carrying out resist removal after exposing a resist using a developer by the resist removal approach of the substrate currently indicated by JP,2000-206707,A If the resist goes via the dry etching process and the diffusion process of an impurity element by RIE etc., an ion grouting degree, etc., since the resist is constructing the bridge as compared with the resist from the first (novolak resin is macromolecule quantification), The rate will become very slow, even if it becomes difficult to remove a resist and it is able to remove.

[0019] This invention was made in order to solve many problems of the above Prior arts, and it aims at offer of the approach and equipment from which the resist of a substrate is removable at high speed using environment-friendly ozone. Moreover, by the resist removal approach using the alkali water solution after UV irradiation, this invention aims at offer of the approach and equipment from which it can respond to the resist which went via all processes, and a resist can be removed at a high speed to the trouble of being inapplicable to the resist which went via dry etching or a hot BEKU process.

[0020]

[Means for Solving the Problem] The ozone gassing process which invention of claim 1 contacts ozone gas to the resist of a substrate in the removal approach of the resist given to the substrate, and decomposes the component of said resist, It is characterized by including ultraviolet-rays down stream processing which irradiates ultraviolet rays at the resist of said substrate, and makes the component of said resist meltable at an alkali water solution, and alkali water-solution down stream processing which gives and removes an alkali water solution to said resist.

[0021] Invention of claim 2 is characterized by ozone gas being humid ozone content gas accompanied by humidity in the resist removal approach of a substrate according to claim 1.

[0022] Invention of claim 3 is characterized by an alkali water solution being a tetramethylammonium hydroxide water solution in the resist removal approach of a substrate according to claim 1 or 2.

[0023] Invention of claim 4 is characterized by a resist being a positive resist which becomes meltable by the exposure of ultraviolet rays, an electron ray, an X-ray, an ion beam, etc. at an alkali water solution in the resist removal approach of a substrate given in any of claim 1 thru/or claim 3 they are.

[0024] Invention of the resist stripper of claim 5 is characterized by having an ozone gas supply means to give ozone gas to the resist of a substrate, a UV irradiation means to irradiate ultraviolet rays at the resist of said substrate, and an alkali water-solution supply means to give an alkali water solution to said resist.

[0025] It is characterized by invention of claim 6 having the humid-ized means which is beforehand accompanied for the ozone gas by which an ozone gas supply means is supplied by humidity in a resist stripper according to claim 5 and which carries out humid ozone content gasification.

[0026] Invention of claim 7 is characterized by an alkali water-solution supply means supplying a tetramethylammonium hydroxide water solution in a resist stripper according to claim 5 or 6.

[0027] Invention of claim 8 is characterized by a resist being a positive resist which becomes meltable by the exposure of ultraviolet rays, an electron ray, an X-ray, an ion beam, etc. at an alkali water solution in a resist stripper given in any of claim 5 thru/or claim 7 they are.

[0028]

[Embodiment of the Invention] The resist stripper of the gestalt 1 of gestalt 1. implementation of operation is equipment considered as the configuration which has an ozone gas supply means to give ozone gas to the resist of a substrate, a UV irradiation means to irradiate ultraviolet rays at the resist of said substrate, and an alkali water-solution supply means to give an alkali water solution to said resist. Hereafter, this is

explained based on drawing 1 thru/or drawing 4. The conceptual diagram in which drawing 1 shows the configuration of a resist stripper, the conceptual diagram in which drawing 2 shows the configuration of a humid-ized means, the front view in which drawing 3 shows arrangement of a UV irradiation means, and drawing 4 are the side elevations of a black light.

[0029] In drawing 1, the sign 1 in drawing is the processing room prepared in the resist stripper, and resist removal processing of a substrate 2 is performed at this processing room 1. The substrate 2 with which the resist was given is fixed on the substrate base 3 installed in this processing room 1. With this gestalt 1, a substrate 2 is fixed on the monotonous heater 4 as a heating means established on the pedestal 3 concerned. The resist of a substrate 2 is heated by necessary temperature at this monotonous heater 4 at the temperature for example, beyond a room temperature if needed. Hereafter, this process is called heating down stream processing. In addition, when necessary temperature required for processing is chosen by the supply or UV irradiation of ozone gas mentioned later, this heating means and heating down stream processing become unnecessary by it.

[0030] Next, an ozone gas supply means is explained. An ozone gas supply means is a means given so that ozone gas may be contacted to the resist of the substrate 2 used as a processing object. Hereafter, this process is called ozone gassing process. That body is arranged outside the processing room 1, the ozone gas supply means of this gestalt 1 controls the flow of ozone gas, and the header 5 supplied so that ozone gas may be contacted to homogeneity to the resist of a substrate 2 is arranged so that it may be located above the substrate 2 fixed to the pedestal 3 in the processing room 1. From the above-mentioned header 5, the ozone content gas (henceforth ozone gas) which contained ozone to the resist of a substrate 2 is sprayed. Hereafter, this process is called ozone gassing process.

[0031] The ozone gas sprayed from this header 5 is accompanied by the proper humidity by which the steam was added and made humid with the below-mentioned humid-ized means 7. In drawing 2, the humidifier as a humid-ized means 7 is equipped with the heater 15 for using the thing of a configuration of carrying out aeration of the ozone gas into the processing liquid 16 put into the bubbling bottle 17, and heating processing liquid 16 in the example of illustration beyond a room temperature, and is constituted in one with the ozone generation-of-gas means.

[0032] In drawing 1, again an ozone gas supply means out of the processing room 1 outside the humid-ized means 7 established outside the above-mentioned header 5 prepared in the processing room 1, or the processing room 1 In order to prevent condensation of the steam within airpipe 8b as a supply way 8 which leads the ozone gas generator 6 and the humidified ozone gas to the header 5 in the processing room 1, airpipe 8c, these airpipe 8b, and 8c, it has the ribbon heater 9 grade with which the airpipes 8b and 8c concerned were equipped. In addition, the above-mentioned airpipe 8 is 6mm in bore. Moreover, the flow rate of ozone gas is suitably adjusted by the massflow controller etc. (un-illustrating).

[0033] moreover, a bulb for an exhaust pipe for the sign 12 in drawing to exhaust ozone gas from the processing room 1 and 13 to adjust the displacement of ozone gas and the ozonolysis by which 14 was prepared in the latter part of an exhaust pipe 12 -- it is a column 14 and residual ozone gas is decomposed completely -- having -- as oxygen gas -- this ozonolysis -- it is discharged from a column 14. Moreover, it is good for the part exposed to ozone gas to constitute in the configuration member of this whole resist stripper using a high ingredient, for example, the quartz glass, a fluororesin, etc. of ozone resistance.

[0034] Next, a UV irradiation means is explained in drawing 3 and drawing 4. A UV irradiation means is a means which irradiates ultraviolet rays at the resist of a substrate 2, and makes the component of said resist meltable at an alkali water solution. Hereafter, this process is called ultraviolet-rays down stream processing. With this gestalt 1, it has the black light as 1 equipment which constitutes a resist stripper, and the ultraviolet ray lamp 20 as a UV irradiation means is arranged inside this equipment. UV irradiation while heating a substrate 2, and heating after UV irradiation are also possible. Of course, what is necessary is just to use not only an ultraviolet ray lamp 20 such but a proper ultraviolet-rays launcher as a UV irradiation means. In addition, it is good also as a configuration which arranged the ultraviolet ray lamp 20 as a UV irradiation means in the resist stripper so that the gestalt 2 of the below-mentioned operation may explain.

[0035] Next, an alkali water-solution processing means is explained. An alkali water-solution processing means is a means to give an alkali water solution to the resist of the substrate 2 processed through an above-mentioned ozone gassing process and above-mentioned ultraviolet-rays down stream processing, and to remove this. Hereafter, this process is called alkali water-solution down stream processing. The

alkali water-solution processing means of this gestalt 1 is equipped with the alkali water-solution tank 18 and the pump 19 which sends out an alkali water solution like illustration, and is constituted in one with the ozone gas supply means.

[0036] Next, a washing means is explained. A washing means is a means to rinse the alkali water solution given to the resist of a substrate 2 by alkali water-solution down stream processing. Hereafter, this process is called washing means. With this gestalt 1, as shown in drawing 1, it has the pump 11 for sending the demineralised water tank 10 and wash water for washing a substrate 2.

[0037] Next, the resist removal approach (down stream processing) of a substrate is explained in full detail. First, the resist of a substrate 2 is heated to necessary temperature at the monotonous heater 4 as a heating means (heating down stream processing). In addition, in this process, airpipe 8b, airpipe 8c, and the header 5 grade which constitute processing liquid 16 and the ozone gas supply means of a humidifier as a humid-ized means 7 are heated beforehand, and necessary temperature is stabilized.

[0038] Next, after the resist of a substrate 2 is stabilized to necessary temperature by the above-mentioned heating down stream processing, the ozone gas to which humidity was made to accompany is sprayed on the resist of a substrate 2 from the header 5 of an ozone gas supply means (ozone gassing process). Here, the humidity of ozone gas has the amount of [in the temperature of processing liquid 16] optimal saturated steam, and it is controlled by changing the temperature of processing liquid 16, the amount of steams, i.e., the humidity, made to accompany to ozone gas. And when a duration contacts ozone gas to the resist of a substrate 2, it waits to decompose the component of a resist and supply of ozone gas is suspended.

[0039] Next, a substrate 2 is taken out from the processing room 1, and it moves to a black light (drawing 3, drawing 4), and ultraviolet rays are irradiated until the component of a duration, i.e., the resist of a substrate 2, becomes meltable in an alkali water solution with the ultraviolet ray lamp 20 as a UV irradiation means which can also be heated to a substrate 2 in the equipment concerned (ultraviolet-rays down stream processing). The substrate 2 which finished this ultraviolet-rays down stream processing is again returned to the processing room 1.

[0040] Next, an alkali water solution is given to the substrate 2 which was returned to the processing room 1 and fixed on the monotonous heater 4 in a pedestal 2 and this example, and the resist of a substrate 2 is removed to it (alkali water-solution processing means). That is, it waits for the fixed passage of time, after operating the pump 19 of an alkali water-solution supply means and applying requirements to the resist of a substrate 2 for an alkali water solution through liquid-sending tubing 8a from the alkali water-solution tank 18.

[0041] next, the pump 11 which constitutes a washing means is operated -- making -- a demineralised water tank 10 to pure water -- supplying -- substrate 2 front face -- washing -- that is, a rinse is carried out (washing down stream processing).

[0042] Finally, with the nitrogen gas transfer unit (un-illustrating) as a desiccation means, nitrogen gas is supplied in the processing room 1, and the front face of the substrate 2 concerned is fully dried (desiccation down stream processing).

[0043] The resist of a substrate 2 is removed through each above process. In addition, in down stream processing by the resist removal approach of this substrate 2, after performing an ozone gassing process previously, ultraviolet-rays down stream processing is performed, but after performing ultraviolet-rays down stream processing previously, an ozone gassing process may be performed.

[0044] Next, a resist, ozone (ozone gas) and the reaction mechanism, a resist and ultraviolet rays, and the operation that is an alkali water solution further are explained in full detail. First, the reaction mechanism of a resist and ozone is explained. An end oxidizes and polymeric materials change to carboxylic-acid structure while the principal chain of a giant molecule is cut by ozone including a resist and they low-molecular-weight-ize. When it is going to carry out dissolution removal of the resist bywater, unless it makes it decompose to the condition of the low molecular weight of a certain extent and makes it change even to carboxylic-acid structure, dissolution removal cannot be carried out with water. Therefore, in the gestalt of this operation, when ultraviolet-rays down stream processing is not performed but only an ozone gassing process is performed temporarily, in order to take long duration to change even the molecule of this condition, a resist removal rate will become very slow.

[0045] Next, the reaction mechanism of a resist and ultraviolet rays is explained. When a resist is the so-called novolak system positive resist, a resist consists of the mixture of novolak resin and a dissolution

inhibitor (naphthoquinonediazide). If ultraviolet rays are irradiated at this resist, the naphthoquinonediazide of a dissolution inhibitor will change to an indene carboxylic acid immediately, and will become meltable [the whole resist] in an alkali water solution. in addition, the novolak resin which is more component contained in a resist — from the first — since — it is meltable in an alkali water solution.

[0046] However, if water is used instead of an alkali water solution in this case, it will become impossible to dissolve and a resist cannot perform resist removal. This is based on that novolak resin from the first cannot be dissolved with water and the reason of two points the generated indene carboxylic acid cannot be dissolved because of a carboxylic acid with comparatively big molecular weight, either.

[0047] If the wavelength of the ultraviolet rays irradiated is the structure which the dissolution inhibitor of a resist exposes and decomposes into g line, the high-pressure mercury lamp generated focusing on g line (436nm) will be used for it. On the other hand, if it is the structure which a resist exposes and decomposes into i line, the high-pressure mercury lamp generated focusing on i line (365nm) will be used.

[0048] Next, the case where a resist is a resist for excimer laser is explained. Although most resists for excimer laser are chemistry magnification mold resists, the far ultraviolet rays KrF (248nm), ArF (193nm), and F2 (157nm) corresponding to the acid generator contained in each resist etc. are irradiated in this case at a resist. By this exposure, an acid is generated from the acid generator of the component contained in a resist, further, by heating a resist, this acid diffuses the inside of the resist film, and the dissolution control radicals (tert-butoxycarbonyl radical etc.) of base resin are changed to an alkali water solution at a meltable phenolic group or a carboxylic-acid radical. Consequently, the insoluble resist changes to an alkali water solution from the first at a resist meltable in an alkali water solution. In addition, if water is used instead of an alkali water solution also in this case, it will not dissolve but a resist will become impossible [resist removal].

[0049] Next, like the gestalt 1 of this operation, even when an alkali water solution is used, the reason for performing not only ultraviolet rays (ultraviolet-rays down stream processing) but ozonization (ozone gassing process) to a resist is explained. In a detailed pattern production process, the resist which went via the diffusion and the ion-implantation process of dry etching or an impurity element by RIE exists in a resist. Such a resist is compared with a resist from the first, and since a resist constructs a bridge and hardens and base resin itself is carrying out giant-molecule quantification, even if some base resin changes with UV irradiation to the chemical structure (a carboxylic acid and phenol structure) dissolved in an alkali water solution, an alkali water solution does not dissolve it for the very big molecule as the whole, either. Therefore, it is required to cut the principal chain of base resin and to make molecular weight of a resist small according to an ozone gassing process, and it becomes meltable by this at an alkali water solution.

[0050] Next, the gestalt 1 of this operation is explained based on a concrete example.

an example 1 — an example 1 is explained first. Resist removal of the substrate after forming the contact hole (CH) process for taking the electric contact to metal wiring in the detailed pattern production process for LCD is performed. It can be said that this CH process has the hole of a hole as small as about 50 micrometers, the area in which the resist remains on the substrate since it is not so numerous is very large, and the substrate is almost covered by the resist. Moreover, the substrate of CH process goes via RIE of a chlorine system, or an about 150-degree C BEKU process, has constructed the bridge and deteriorated as a resist, and is one of the resists with the most difficult resist removal.

[0051] As this resist, the novolak system positive resist is used by most, and used the novolak system positive resist also in this example. The initial thickness of a resist was 1.2 micrometers. The substrate of this CH process is divided into 100mmx100mm magnitude, and the resist film was turned upward, was installed on the monotonous heater 4 in the processing room 1, and was made to heat to 70 degrees C in drawing 1 (heating down stream processing).

[0052] On the other hand, after making airpipe 8b, airpipe 8c, and a header 5 heat beforehand to 90 degrees C and 90 degrees C of each temperature being stabilized, they supplied the ozone gas (ozone level: 200g/Nm³) which was made to pass through the inside of the pure water heated at 90 degrees C, and was humidified with the humidifier (humid-ized means 7) at the rate of 3 L/min. The humidity of this ozone gas is adjusted so that it may become the saturated steam concentration in 90 degrees C, and it made this humid ozone gas act on a substrate 2 for 2 minutes (ozone gassing process).

[0053] Next, the substrate 2 was taken out from the processing room 1, it moved to the black light (drawing 3 , drawing 4), and ultraviolet rays centering on g line (436nm) were irradiated with the ultraviolet ray lamp 20 (ultraviolet-rays down stream processing). In this case, in the case of a novolak system

positive resist like g line or i line resist, a resist is Deep to an ultraviolet ray lamp. It was made for a resist not to construct a bridge by attaching UV cut-off filter by the UV irradiation of the short wavelength generated in coincidence. Ultraviolet ray lamp reinforcement was 80 W/cm, by setting the distance of a lamp and a substrate 2 as 27cm, by making exposure reinforcement into 20 mW/cm², is irradiating a substrate 2 for 5 seconds, and made the exposure to a resist 100 mJ/cm². Moreover, as an amount of UV irradiation, resist sensibility is 50 mJ/cm² and irradiated the amount of 2 double.

[0054] Next, the substrate 2 which finished ultraviolet-rays down stream processing was again returned to the processing room 1, this was applied to the whole substrate 2 20 cc, using a tetramethylammonium hydroxide (TMAH) 2.38% water solution as an alkali water solution, and the substrate 2 was stood still for 1 minute (alkali water-solution down stream processing). Next, 55-degree C pure water was supplied to the substrate 2 by the flow rate of 3 L/min (washing down stream processing). In this way, when the processed substrate 2 was observed with the optical microscope, the resist (film) was not able to remain on the substrate 2, but was able to remove the resist completely.

[0055] After processing by the same technique as the above-mentioned example 1 to an example 2, next the above-mentioned CH substrate, the residual film thickness of the film of the resist on a substrate 2 was measured by the sensing-pin type thickness gage. The initial thickness of a resist was 1.2 micrometers. The amount of UV irradiation to a resist was made into 100 mJ/cm². 20 cc and substrate quiescence time amount are fixed for the coverage of an alkali water solution in 1 minute, and the result when performing only the ozone processing time every 30 seconds in 3 minutes from 0 minute is shown in Table 1.

[0056]

[Table 1]

表 1

オゾン処理時間 (分間)	0	0. 5	1	1. 5	2	2. 5	3
レジスト残膜厚 (μm)	1. 2	1	0. 5	0. 2	0	0	0

[0057] Till 1.5 minutes, a part of resist remained and, henceforth [2 minute], the ozone processing time has removed completely. It also turned out till 2 minutes that there are so many amounts of resist removal that the ozone processing time is long. When 20 cc and substrate quiescence time amount are carried out for the coverage of an alkali water solution in 1 minute about resist removal of CH substrate, it turns out that the ozone processing time is the 2-minute or more need.

[0058] To an example 3, next the above-mentioned CH substrate, by the technique of the above-mentioned example 1, the ozone processing time is fixed in 2 minutes, and the result of having performed resist removal for the coverage and substrate quiescence time amount of an alkali water solution in the parameter is shown in Table 2. In addition, the case where resist removal could be completely carried out with the whole substrate was made into x when a resist remained in some parts of O and a substrate. In about 1.2 micrometers, the amount of UV irradiation to a resist of the initial thickness of a resist is 100 mJ/cm².

[0059]

[Table 2]

表 2

アルカリ塗布量 (cc) / 基板静止時間 (分間)	0	0. 5	1	1. 5
1 0	x	x	x	x
2 0	x	x	○	○
5 0	x	○	○	○

[0060] An alkali water solution needs to apply the 20 cc of the whole substrate to a wrap sake at worst. Moreover, the more substrate quiescence time amount excels, the more a resist is easy to be removed. However, since he wanted to shorten substrate quiescence time amount as much as possible on production, as coverage of an alkali water solution, it considered as for 1 minute as 20 cc and substrate quiescence time amount after that.

[0061] Four kinds of substrates processed at a different process were evaluated in examples 4-7, next the

detailed pattern production process for LCD. The result of having removed the resist in the alkali water solution is shown in Table 3 at the resist on a substrate after the ozone + (ultraviolet-rays UV) processing (an ozone gassing process and ultraviolet-rays down stream processing). The ozone processing time was performed in the parameter and it experimented by changing the ozone processing time on a total of 11 conditions of a for [5 minutes] every 30 seconds from for 0 minute. The value of a table is the ozone processing time for removing a resist completely. In this table, it will be called a result better as the ozone processing time is short. As an alkali water solution, 20 cc and substrate quiescence time amount were performed for coverage the fixed condition for 1 minute. The amount of UV irradiation to a resist was made into 100 mJ/cm².

[0062] Four kinds of substrates are the "****" substrate which applied the resist and was prebaked, the "GE" substrate with the resist after producing gate wiring, the "SD" substrate with the resist after producing source drain wiring, and the "CH" substrate with the resist after producing a contact hole process. After a poor substrate applies a positive type photoresist to the substrate (0.7mm thickness glass substrate) which defecated the front face by the spin coater, it is performing prebaking for 2 minutes at 120 degrees C, and forms the resist film whose thickness is 1.2 micrometers as a processed material.

[0063]

[Table 3]

表 3

アルカリ水溶液の場合

	基板	オゾン+UV
実施例 4	べた	オゾン処理なし
実施例 5	GE	オゾン処理なし
実施例 6	SD	1分間
実施例 7	CH	2分間

[0064] It is not necessary to ozonize in a poor substrate and GE substrate, and only UV processing is possible for resist removal. However, neither SD substrate nor CH process substrate can carry out resist removal only of the UV in processing. It is necessary to carry out ozone + ultraviolet-rays (UV) processing to resist removal of all processes.

[0065] Processing conditions were changed and evaluated to four kinds of substrates of a different process as shown in the examples 4-7 of the example 1 of a comparison - 8 above. After processing only for ozone to the resist on a substrate, the result which carried out resist removal in the alkali water solution is shown in Table 4. After processing only by UV to the resist on a substrate, the result which carried out resist removal in the alkali water solution is shown in Table 5. In processing only for ozone, the ozone processing time was performed in the parameter and it experimented by changing the ozone processing time on a total of 11 conditions of a for [5 minutes] every 30 seconds from for 0 minute. The value of Table 4 is the ozone processing time for removing a resist completely. In this table, it will be called a result better as the ozone processing time is short. In addition, the result of Table 5 at the time of irradiating only a UV made the time of a resist being completely removable as O, and made x the time when it was not able to do. As an alkali water solution, 20 cc and substrate quiescence time amount were performed for coverage the fixed condition for 1 minute. The amount of UV irradiation to a resist was made into 100 mJ/cm².

[0066]

[Table 4]

表 4

アルカリ水溶液の場合

	基板	オゾン
比較例 1	べた	3分間
比較例 2	GE	1. 5分間
比較例 3	SD	1. 5分間
比較例 4	CH	4分間

[Table 5]

表 5

アルカリ水溶液の場合

	基板	UV
比較例 5	べた	○
比較例 6	GE	○
比較例 7	SD	×
比較例 8	CH	×

[0067] In processing of only ozone, the above-mentioned table 4 shows having brought a bad result (the ozone processing time being long) in all substrates as compared with ozonization +UV processing (Table 3). Moreover, Table 5 shows that neither SD substrate nor CH process substrate can carry out resist removal in processing of only UV. .

[0068] Next, the result of examples 4-7 and the examples 1-8 of a comparison is summarized. three kinds of comparisons of processing of only ozonization +UV processing and ozone only by UV — carrying out (Table 3, Table 4, Table 5) — it was a result (the ozone processing time is short) with the most sufficient ozonization +UV processing. However, it is not necessary to ozonize in a poor substrate and GE substrate, and only UV processing is possible for resist removal. However, neither SD substrate nor CH process substrate can carry out resist removal only of the UV in processing. In processing only for ozone, it was a bad result (the ozone processing time is long) in all substrates as compared with ozonization +UV processing.

[0069] It is the resist removal approach that resist removal is possible and the thing with the quickest resist exfoliation rate includes ozonization +UV processing, i.e., the ozone gassing process and ultraviolet-rays down stream processing of this invention, in the three above-mentioned condition to all substrates by this.

[0070] Evaluation at the time of using water instead of an alkali water solution was performed as the examples 9-20 of a comparison, next a penetrant remover. Four kinds of substrates with which the detailed pattern production processes for LCD differ were used. The result of having removed the resist for the result of having removed the resist with water after the ozone + (ultraviolet-rays UV) processing to the resist on a substrate, with water in Table 6 again after processing only for ozone, with water further to Table 7 after processing only by UV is shown in Table 8. In addition, the ozone processing time was performed in the parameter in this case, and it experimented by changing the ozone processing time on a total of 11 conditions of a for [5 minutes] every 30 seconds from for 0 minute. The value of a table is the ozone processing time for removing a resist completely. In this table, it will be called a result better as the ozone processing time is short. The amount of UV irradiation to a resist was made into 100 mJ/cm².

[0071]

[Table 6]

表 6

水の場合

	基板	オゾン+UV
比較例 9	べた	4 分間

[0072]

[Table 7]

表 7

水の場合

	基板	オゾン
比較例 1 3	べた	4 分間
比較例 1 4	GE	2 分間
比較例 1 5	SD	2 分間
比較例 1 6	CH	5 分間

[0073]

[Table 8]

表 8

水の場合

	基板	UV
比較例 1 7	べた	×
比較例 1 8	GE	×
比較例 1 9	SD	×
比較例 2 0	CH	×

[0074] As mentioned above, when water is used for washing, if only ozonization +UV processing and ozone compare processing only by UV, by ozonization +UV processing and processing only for ozone, at all, they are the same result (ozone processing time), and the effectiveness of UV processing has not come out of them. Moreover, only a UV can carry out resist removal in no substrates in processing.

[0075] The result of examples 4-7 and the examples 1-20 of a comparison is summarized. When the comparison at the time of using the case where an alkali water solution is used for washing, and water was performed, the direction at the time of using an alkali water solution on all conditions was good. This is for a resist to change with ozone or UV irradiation to a carboxylic acid finally, and when an alkali water solution is used, it is for a resist removal rate to improve by acid-base neutralization (salt generation), when the dissolution rate of a product increases.

[0076] An example 8, next the resist removal nature of a substrate (silicon wafer) which used the chemistry magnification mold resist also in the resist for semi-conductors were evaluated. As a chemistry magnification mold resist, 30% of the OH radical of polyhydroxy Indanthrene used what consisted of base resinous principle 95wt% [which was protected by the tert-butoxy radical], and acid generator component 5wt%. The contact hole (CH) process which is one of the detailed pattern production processes for producing 64MDRAM (minimum line width of 0.18 micrometers) was formed using this chemistry magnification type resist. It can be said that CH process has the hole of a hole very as small as about 0.18 micrometers, the area in which the resist remains on the substrate since it is not numerous is very large, and most substrates are covered by the resist.

[0077] Moreover, the substrate of CH process goes via RIE of a chlorine system, or an about 150-degree C BEKU process, has constructed the bridge and deteriorated as a resist, and is one of the processes that resist removal is the most difficult. At this time, the resist was performing 120 degrees C of prebaking for 2 minutes, after applying to the silicon wafer which defecated the front face by the spin coater, and thickness was 1 micrometer as a processed material. In order to change an acid generator into an acid beforehand about the UV irradiation processing to a chemistry magnification mold resist, it carried out before a series of ozonization.

[0078] This substrate was divided into 100mmx100mm magnitude, next far ultraviolet rays centering on KrF (248nm) were irradiated from the ultraviolet ray lamp 20 (UV irradiation process). As an amount of UV irradiation, resist sensibility is 10 mJ/cm² and irradiated 20 mJ/cm² of the amount of 2 double. A resist is heated to necessary temperature, for example, 100 degrees C, to coincidence or a degree (heating down

stream processing).

[0079] The resist (film) was turned upward, and it installed on the monotonous heater 4 in the processing room 1, and was made to heat to 70 degrees C in drawing 1. After heating airpipe 8b, airpipe 8c, and a header to 90 degrees C and each temperature's being stabilized, they supplied the ozone gas (ozone level: 200g/Nm³) which was made to pass through the inside of the pure water heated at 90 degrees C, and was humidified with the humidifier 7 at the rate of 3 L/min. The humidity in this ozone gas was adjusted so that it might become the saturated steam concentration in 90 degrees C, and it was given to the substrate 2 for 2 minutes (ozone gassing process).

[0080] Then, 20 cc of alkali water solutions was applied to the whole substrate, the substrate 2 was stood still for 1 minute (alkali water-solution down stream processing), and 55-degree C pure water was further supplied to the substrate 2 by the flow rate of 3 L/min after that (washing down stream processing). When the substrate processed as mentioned above was observed with the optical microscope, the resist (film) was not able to remain on the substrate but was able to remove the resist completely.

[0081] As an example 21 of example of comparison 21 comparison, water was used for washing of an example 8 instead of the alkali water solution. In this case, although resist removal is carried out, ozonization was required for 4 minutes.

[0082] Resist removal nature was evaluated except CH process about the other processes that the chemistry magnification mold resist is used, among the example 9, next the process which forms 64MDRAM. As a chemistry magnification mold resist, it is the same resist as an example 8. About UV irradiation processing, it carried out before a series of ozonization. Although the approach of evaluation was the same as the example 8, the ozone processing time was a value which changes with each processes. Consequently, also when a chemistry magnification mold resist was used as a resist, the same result as the resist for LCD was obtained, and the resist was completely removed by ozonization +UV processing and subsequent alkali water-solution processing to what went via all processes.

[0083] The gestalt 2 of gestalt 2. implementation of operation is the configuration of the resist stripper of large-sized substrates with comparatively big substrate size, such as a 8 inches silicon wafer, as the actual substrate for LCD, or a substrate for semi-conductors to the gestalt 1 of the above-mentioned implementation having been aimed at resist removal of the comparatively small substrate 2. Hereafter, this is explained based on drawing 5. The conceptual diagram in which drawing 5 shows the configuration of a resist stripper, and drawing 6 are the enlarged drawings of a black light.

[0084] The Rhine field where the heating means which is not illustrated was equipped as ultraviolet-rays down stream processing in drawing 5, and the ultraviolet ray lamp 20 as a UV irradiation means was equipped, and 51 a sign 50 as heating down stream processing The Rhine field where the heating apparatus which is not illustrated was equipped, and 52 as an ozone gassing process The Rhine field where the header 56 which constitutes an ozone supply means was equipped, the Rhine field where, as for 53, alkali water-solution down stream processing and washing down stream processing are performed, and 54 are the Rhine fields where the desiccation means which is not illustrated was equipped as desiccation down stream processing. the Rhine top of a single string [substrate / 2 / from which a resist is removed] from the Rhine field 50 of ultraviolet-rays down stream processing to the Rhine field 54 of desiccation down stream processing -- the roller 55 as a conveyance means -- an one direction (from Hidari of drawing to the right) -- being conveyed continuously, it is processed and goes.

[0085] Since the contents of processing in each above-mentioned process are the same as the contents of processing of the ****ing process which was explained in the gestalt 1 of the above-mentioned implementation, a different point is explained below. In addition, the same sign as a gestalt 1 and the same vocabulary of the above-mentioned implementation are the same contents. First, in ultraviolet-rays down stream processing (50), although the requirements exposure of the ultraviolet rays is carried out at a substrate 2, the dose is made into sensibility twice the dose of a resist here. Next, it is heated to temperature predetermined by heating down stream processing (51). Next, in an ozone gassing process (52), the header 56 with the die length which the header 56 equipped here ** so to two pieces of the conveyance direction of a substrate 2 and the lay length to which it goes direct, i.e., a substrate, is arranged, and ozone gas is injected by the resist of a substrate 2 from this header 6.

[0086] Next, in alkali water-solution down stream processing and washing down stream processing (53), after 100 cc of alkali water solutions is applied to the resist of a substrate 2 by actuation of a pump 19 from a tank 18 and making the substrate [being applied] 2 stand it still for 1 minute, pure water is supplied

from the washing means which is not illustrated, and the front face of a substrate 2 is washed (rinse). Finally, in desiccation down stream processing (54), the washed substrate 2 is dried for the front face by supply of nitrogen gas.

[0087] In addition, opening of the above-mentioned header 56 is good to constitute using the nozzle of the shape for example, of a slit, or the nozzle which vacated many minute holes. Moreover, the range of 0.1-1mm is suitable for the aperture width of a slit-like nozzle in this case. On the other hand, in the case of the nozzle which vacated many holes, it is desirable to put many holes with a diameter of 0.1-1mm in order below at 10mm spacing.

[0088] According to the gestalt 2 of this operation, it is especially effective in resist removal processing of large-sized substrates, such as LCD. Of course, resist removal down stream processing can be continuously performed efficiently irrespective of the size of a substrate.

[0089] As a result of the resist stripper of the gestalt 2 of this operation estimating, the resist of a substrate 2 was completely removable over the whole surface of a substrate 2 also about the resist for semi-conductors also about the resist for LCD.

[0090] in addition — as the configuration installed after these processes like the gestalt 1 of the above-mentioned implementation although ultraviolet-rays down stream processing (50) was installed before heating down stream processing (51) and an ozone gassing process (52) with the gestalt 2 of this operation — it can also have — it is good. The resist of a substrate 2 was completely removable, as a result of the resist stripper by this configuration estimating over the whole surface of a substrate 2 like the above also about the resist for semi-conductors also about the resist for LCD.

[0091]

[Effect of the Invention] According to invention of claim 1 thru/or claim 8, all can remove the resist of a substrate efficiently by performing alkali water-solution processing at high speed, after performing ozone gassing and ultraviolet treatment to the resist on a substrate. And to the resist which went via dry etching or a hot BEKU process, a resist is efficiently removable [using environment-friendly ozone / in the resist removal approach using an alkali water solution / at high speed] after UV irradiation from the first also to the substrate which went via all processes.

[0092] According to claim 2 and claim 6, ozone gas can be efficiently contacted to a resist and the efficiency of the operation to the resist component by the oxidation of ozone can be made to increase.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-231696

(P2002-231696A)

(43)公開日 平成14年8月16日(2002.8.16)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
H 0 1 L 21/3065		G 0 3 F 7/42	2 H 0 9 6
G 0 3 F 7/42		H 0 1 L 21/302	H 5 F 0 0 4
H 0 1 L 21/027		21/30	5 7 2 A 5 F 0 4 3
21/306		21/306	S 5 F 0 4 6

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願2001-23745(P2001-23745)

(22)出願日 平成13年1月31日(2001.1.31)

(71)出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72)発明者 堀邊 英夫

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(72)発明者 野田 清治

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(74)代理人 100057874

弁理士 曾我 道照 (外5名)

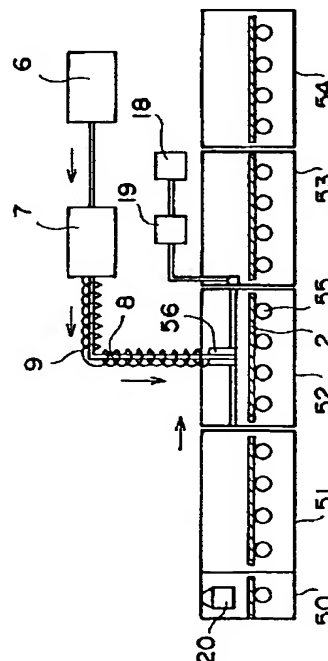
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 レジスト除去方法とその装置

(57)【要約】

【課題】 環境に優しいオゾンを用いて基板のレジストを高速で除去できる方法及び装置の提供。

【解決手段】 基板のレジストにオゾンガスを施すオゾンガス供給手段(オゾンガス処理工程)と、前記基板のレジストに紫外線を照射する紫外線照射手段(紫外線処理工程)と、前記レジストにアルカリ水溶液を施すアルカリ水溶液供給手段(アルカリ水溶液処理工程)とを備えたことを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板に施されたレジストの除去方法において、
基板のレジストにオゾンガスを接触させて前記レジストの成分を分解するオゾンガス処理工程と、前記基板のレジストに紫外線を照射して前記レジストの成分をアルカリ水溶液に可溶とする紫外線処理工程と、前記レジストにアルカリ水溶液を施して除去するアルカリ水溶液処理工程とを含むことを特徴とする基板のレジスト除去方法。

【請求項2】 オゾンガスは湿度を伴う湿潤オゾン含有ガスであることを特徴とする請求項1に記載の基板のレジスト除去方法。

【請求項3】 アルカリ水溶液は、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の基板のレジスト除去方法。

【請求項4】 レジストは、紫外線、電子線、X線、イオンビーム等の露光によりアルカリ水溶液に可溶になるポジ型レジストであることを特徴とする請求項1乃至請求項3の何れかに記載の基板のレジスト除去方法。

【請求項5】 基板のレジストにオゾンガスを施すオゾンガス供給手段と、前記基板のレジストに紫外線を照射する紫外線照射手段と、前記レジストにアルカリ水溶液を施すアルカリ水溶液供給手段とを有することを特徴とするレジスト除去装置。

【請求項6】 オゾンガス供給手段は、供給されるオゾンガスを予め湿度を伴う湿潤オゾン含有ガス化させる湿潤化手段を有することを特徴とする請求項5に記載のレジスト除去装置。

【請求項7】 アルカリ水溶液供給手段は、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液を供給することを特徴とする請求項5又は請求項6に記載のレジスト除去装置。

【請求項8】 レジストは、紫外線、電子線、X線、イオンビーム等による露光によりアルカリ水溶液に可溶になるポジ型レジストであることを特徴とする請求項5乃至請求項7の何れかに記載のレジスト除去装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、IC、LSI等に代表される半導体、LCD、プリント基板等の微細加工の製造工程において、基板のレジストを除去する方法及び装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来の、IC、LSI等に代表される半導体装置における微細加工の製造工程では、まず、シリコン等の基板に、CVD、スパッタリング等による種々の成膜を行い、その後、感光性の有機高分子化合物（以下、レジストという）を塗布し、所要の回路パターンを

形成したマスクを介し、特定の波長を持った紫外線、電子線、X線、イオンビーム等で露光後、アルカリ水溶液や薬液によって現像を行い、基板上にレジストパターンを形成する。更に、薬液による湿式エッチング、RIE（反応性イオンエッチング）による乾式エッチング、不純物元素の拡散やイオン注入等を行う。そして最後の段階において、上記のような一連の処理が終了した基板上のレジストを除去する。一般に、LSI等の製造工程では、上記のような成膜、レジスト塗布、各種の処理、その後のレジスト除去という一連の操作がほぼマスク枚数の数だけ、通常、数十回繰り返される。

【0003】又、LCD製造工程でも、上記の半導体製造工程とはほぼ同様な手法により、ガラス基板に回路が形成される。但し、LCD製造工程では、半導体製造工程に比較し、基板サイズが大きいこと、回路の線幅が太いこと、マスク枚数が少ないこと（処理回数が少ない）、処理の種類が少ないこと（例えばイオン注入がない）こと等、異なる面もある。

【0004】基板のレジストを除去するには、各種の方法が採用されているが、レジスト除去が不完全であると、その後の工程に悪影響を与えるため、レジストを完全に除去することが必要不可欠である。特に、最近のように回路の集積度が高まり、形成される回路の線幅が細くなると、レジスト残さの影響は、集積度の低い場合と比較して大きな問題となる。このため、レジストを基板上から完全に除去することが求められており、通常は、薬液による湿式法、或いは酸素プラズマ等を使用する乾式法によって行われている。

【0005】湿式によるレジスト除去方法において、半導体分野では、通常、濃度の高い硫酸が使用されており、更に、硫酸の酸化能力を高めるために、過酸化水素を混合することが行われている。又、LCD分野では、用いる基板サイズが大きいため、乾式法では基板上のレジスト除去均一性が得られず、ほぼ100%の割合で湿式法が行われている。具体的には、専用のレジスト処理溶液「106溶剤」（ジメチルスルホキシド／モノエタノールアミン＝30%/70%）が大部分のメーカーで使用されている。しかし、この「106溶剤」は、数百円以上／リッターと高価であり、且つその使用量も1プロセスあたり数百cc/m²以上と多いため、コスト低減とその排液に基づく環境負荷低減が大きな課題となっている。

【0006】一方、プリント基板の有機物（スミア）の除去においては、過マンガン酸等の薬液が使用される。これら薬液によりレジストや好ましくない付着物を除去し、その後、残存する薬液やその他の付着物を除去するため超純水等での洗浄が広く行われている。しかし、上記の何れの方法においても、高価で環境負荷の大きい薬液を大量に使用する必要がある。

【0007】さて、オゾンは強い酸化力を持ち、反応後

は分解して再び酸素に戻るため残留性がなく環境に優しいという特長がある。又、基板を洗浄する効果があることも確認されている。環境に優しい基板のレジスト除去方法として、このオゾンガスを用いて有機物等の好ましくない付着物を除去する方法がこれまでに提案されている。

【0008】例えば、特開平11-219926号公報では、水蒸気、オゾンガス及びOHラジカル捕捉剤として働く物質からなる気体混合物によって、半導体基板から有機汚染物を除去する方法が開示されている。この開示以前の従来のオゾンと水とを用いたプロセスにおいては、レジスト除去速度向上のために基板温度を上げると、高温域では基板表面上に形成された水とオゾンとの混合層におけるオゾンの溶解度が規制され、除去速度が低下する。

【0009】しかし、この公報の方法による装置では、図6に示すように、液体を入れる石英タンク101と当該石英タンク101の底に位置するオゾン拡散器102とで構成されており、液体中に拡散したオゾンを、石英タンク101の上方に設置された被処理基板103に作用させることにより、被処理基板103表面上の混合層を薄くすることができ、寿命が短く、反応性の高いオゾン成分をウエハ表面に到達しやすくさせることができる。

【0010】又、特開平5-152270号公報では、処理液中を通過させたオゾン含有気体を基板表面の被処理物に作用させる方法が開示されている。この公報の方法による装置は、図7に示すように、処理室110は、基板112が載置される基板載置台111と、気体分散板118と、孔119と、供給ノズル121等とで構成されており、更に、処理室110には、排気管113を通じてオゾンを分解するオゾン分解装置120や、オゾン含有気体供給管117を通じて装置された酸素貯槽115や、オゾン発生装置114及び気体接触装置116等が設置されている。

【0011】この装置では、オゾン含有気体を例えば超純水中を通した後、オゾン含有気体を処理基板112表面に導入すると、基板表面がこのオゾンによって徐々に濡れ、基板表面に水の薄い膜が形成されて、基板を加熱すること無しに、有機物被膜を除去することができる。

【0012】その他、オゾンを用いたレジスト除去に関する提案は、特開2000-077387号公報、特開2000-058496号公報、特開平11-295905号公報、特開平11-165136号公報、特開平10-199857号公報等多数ある。

【0013】又、オゾンガスと紫外線とを用いて、レジストを除去する方法については、例えば、株式会社工業調査会、昭和56年11月10日発行の「電子材料・1981年別冊」の第137～148頁に記載されている。この記載中では、レジストの除去機構として、酸素

ガスに波長184nm、254nmの紫外線を照射して得られるオゾンガスの励起反応により解離した活性酸素が、レジストを酸化してCO₂、H₂O、N₂等の揮発性低分子に分解すると説明されている。又、特開平1-233728号公報では、予めオゾンを発生した後、これに波長184nm、254nmの紫外線を照射することにより、オゾンを活性化させることが開示されている。

【0014】尚、オゾンを用いずにレジストを除去する提案としては、次のものがある。先ず、特開平11-176812号公報では、レジストに光を照射することによりそのレジストの構成分子を分解した後、アッシング処理を行って、スループット向上を図る方法が記載されている。この場合のレジストとしては、ポリメチルメタクリレートやポリビニルアルコール系のレジストが挙げられている。光照射によりレジストの主鎖切断を行った後に、アッシング処理することにより、レジスト除去速度を向上させることができる。次に、特開2000-206707号公報では、レジストに露光後、現像液によりレジストを溶解して除去する方法及び装置が開示されている。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】上記の、特開平11-219926号公報や特開平5-152270号公報に開示されている基板のレジスト除去方法では、基板表面にオゾン処理液の薄い薄膜が形成されて、オゾンの拡散が妨げられなくなるので、レジストを高速で除去できると記載されている。しかしながら、これら手法を用いても、硫酸や専用のレジスト処理溶液（106溶剤等）を用いた薬液によるレジスト除去プロセスと比較すると、レジスト除去速度が1/5程度で、非常に遅いという問題がある。

【0016】又、特開平1-233728号公報に開示されている方法では、紫外線として波長が184nm、254nmのものをオゾンに照射することによって、オゾンを活性化して、レジスト除去速度を向上させようとするものであるが、レジスト除去速度はわずかに向上するものの、薬液を用いたものに比較すれば、100℃以下の低温プロセスにおいて非常に遅い。

【0017】又、特開平11-176812号公報に開示されている基板のレジスト除去方法では、レジストがポリメチルメタクリレートやポリビニルアルコール系の光照射により主鎖切断するタイプのレジストに限定されているので、通常使用されるレジストであるノボラック系ポジ型レジスト（クレゾール系ノボラック樹脂+ナフトキノンジアジド）に適用しても、レジスト除去速度は向上しない。特にLCD製造分野では、ノボラック系ポジ型レジストがほぼ100%用いられているため、この分野への適用は難しい。

【0018】又、特開2000-206707号公報で開示されている基板のレジスト除去方法では、レジスト

を露光後、現像液を用いてレジスト除去する方法であるが、レジストがRIE等による乾式エッチング工程や不純物元素の拡散工程やイオン注入工程等を經由していると、レジストが元々のレジストに比較して架橋（ノボラック樹脂が高分子量化）しているため、レジストを除去するのが難しくなり、仮に、除去できたとしても、その速度が非常に遅くなる。

【0019】本発明は、上記のような従来の技術の諸問題を解決するためになされたもので、環境に優しいオゾンを用いて基板のレジストを高速で除去できる方法及び装置の提供を目的とする。又、紫外線照射後アルカリ水溶液を用いたレジスト除去方法では、乾式エッチングや高温のベーク工程を經由したレジストには適用できないという問題点に対し、本発明はあらゆる工程を經由したレジストに対応でき、且つ高速にレジストを除去できる方法及び装置の提供を目的とする。

【0020】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明は、基板に施されたレジストの除去方法において、基板のレジストにオゾンガスを接触させて前記レジストの成分を分解するオゾンガス処理工程と、前記基板のレジストに紫外線を照射して前記レジストの成分をアルカリ水溶液に可溶とする紫外線処理工程と、前記レジストにアルカリ水溶液を施して除去するアルカリ水溶液処理工程とを含むことを特徴とする。

【0021】請求項2の発明は、請求項1に記載の基板のレジスト除去方法において、オゾンガスは湿度を伴う湿潤オゾン含有ガスであることを特徴とする。

【0022】請求項3の発明は、請求項1又は請求項2に記載の基板のレジスト除去方法において、アルカリ水溶液は、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシサイド水溶液であることを特徴とする。

【0023】請求項4の発明は、請求項1乃至請求項3の何れかに記載の基板のレジスト除去方法において、レジストは、紫外線、電子線、X線、イオンビーム等の照射によりアルカリ水溶液に可溶になるポジ型レジストであることを特徴とする。

【0024】請求項5のレジスト除去装置の発明は、基板のレジストにオゾンガスを施すオゾンガス供給手段と、前記基板のレジストに紫外線を照射する紫外線照射手段と、前記レジストにアルカリ水溶液を施すアルカリ水溶液供給手段とを有することを特徴とする。

【0025】請求項6の発明は、請求項5に記載のレジスト除去装置において、オゾンガス供給手段は、供給されるオゾンガスを予め湿度を伴う湿潤オゾン含有ガス化させる湿潤化手段を有することを特徴とする。

【0026】請求項7の発明は、請求項5又は請求項6に記載のレジスト除去装置において、アルカリ水溶液供給手段は、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシサイド水溶液を供給することを特徴とする。

【0027】請求項8の発明は、請求項5乃至請求項7の何れかに記載のレジスト除去装置において、レジストは、紫外線、電子線、X線、イオンビーム等の照射によりアルカリ水溶液に可溶になるポジ型レジストであることを特徴とする。

【0028】

【発明の実施の形態】実施の形態1. 実施の形態1のレジスト除去装置は、基板のレジストにオゾンガスを施すオゾンガス供給手段と、前記基板のレジストに紫外線を照射する紫外線照射手段と、前記レジストにアルカリ水溶液を施すアルカリ水溶液供給手段とを有する構成とした装置である。以下、図1乃至図4に基づいてこれを説明する。図1はレジスト除去装置の構成を示す概念図、図2は湿潤化手段の構成を示す概念図、図3は紫外線照射手段の配置を示す正面図、図4は紫外線照射装置の側面図である。

【0029】図1において、図中の符号1はレジスト除去装置内に設けられた処理室であり、この処理室1にて、基板2のレジスト除去処理が行われる。レジストが施された基板2は、この処理室1内に設置された基板台3上に固定される。この形態1では、当該基板3上に設けられた加熱手段としての平板ヒータ4の上に基板2が固定される。基板2のレジストは、この平板ヒータ4によって、必要に応じて、所要温度に、例えば室温以上の温度に加熱される。以下、この工程を加熱処理工程という。尚、後述するオゾンガスの供給或いは紫外線照射によって、処理に必要な所要温度が選られる場合には、この加熱手段や加熱処理工程は不要となる。

【0030】次に、オゾンガス供給手段を説明する。オゾンガス供給手段は、処理対象となる基板2のレジストにオゾンガスを接触させるように施す手段である。以下、この工程をオゾンガス処理工程という。この形態1のオゾンガス供給手段は、その本体が処理室1の外に配置されており、オゾンガスの流れを制御して、基板2のレジストに対してオゾンガスを均一に接触させるように供給するヘッダ5が、処理室1内の基板3に固定された基板2の上方に位置するよう配設されている。上記のヘッダ5から、基板2のレジストに対してオゾンを含んだオゾン含有ガス（以下、オゾンガスともいう）が噴霧される。以下、この工程をオゾンガス処理工程という。

【0031】このヘッダ5から噴霧されるオゾンガスは、後述の湿潤化手段7により、蒸気が加えられて湿潤化された適宜の湿度を伴っている。図2において、湿潤化手段7としての加湿器は、例えば、バブリングボトル17に入れた処理液16中にオゾンガスを通気する構成のものを用いており、図示の例では、処理液16を室温以上に加熱するためのヒータ15を備えており、オゾンガス発生手段と一体的に構成されている。

【0032】再び図1において、オゾンガス供給手段は、処理室1内に設けられた上記のヘッダ5や処理室1

10

20

30

40

50

外に設けられた湿潤化手段7の外、処理室1外には、オゾンガス発生器6、加湿されたオゾンガスを処理室1内のヘッダ5に導く供給路8としての送気管8bや送気管8c、これら送気管8b、8c内での蒸気の凝縮を防止するため当該送気管8b、8cに装備されたリボンヒータ9等を備えている。尚、上記の送気管8は内径6mmである。又、オゾンガスの流量はマスフローコントローラ等によって適宜調整される(非図示)。

【0033】又、図中の符号12はオゾンガスを処理室1から排気するための排気管、13はオゾンガスの排気量を調整するためのバルブ、14は排気管12の後段に設けられたオゾン分解塔14であり、残存オゾンガスは完全に分解され酸素ガスとしてこのオゾン分解塔14から排出される。又、このレジスト除去装置全体の構成部材の中で、オゾンガスに暴露される部分については、耐オゾン性の高い材料、例えば石英ガラスやフッ素樹脂等を用いて構成するとよい。

【0034】次に、図3及び図4において、紫外線照射手段を説明する。紫外線照射手段は、基板2のレジストに紫外線を照射して前記レジストの成分をアルカリ水溶液に可溶とする手段である。以下、この工程を紫外線処理工程という。この形態1では、レジスト除去装置を構成する一装置として紫外線照射装置を備えており、この装置の内部に、紫外線照射手段としての紫外線ランプ20が配置されている。基板2を加熱しながらの紫外線照射や、紫外線照射後の加熱も可能である。勿論、紫外線照射手段としては、このような紫外線ランプ20に限らず、適宜の紫外線発射装置を用いればよい。尚、後述の実施の形態2で説明するように、レジスト除去装置内に紫外線照射手段としての紫外線ランプ20を配設した構成としてもよい。

【0035】次に、アルカリ水溶液処理手段を説明する。アルカリ水溶液処理手段は、上記のオゾンガス処理工程と紫外線処理工程とを経て処理された基板2のレジストにアルカリ水溶液を施してこれを除去する手段である。以下、この工程をアルカリ水溶液処理工程という。この形態1のアルカリ水溶液処理手段は、図示のように、アルカリ水溶液タンク18とアルカリ水溶液を送り出すポンプ19とを備え、オゾンガス供給手段と一体的に構成されている。

【0036】次に、洗浄手段を説明する。洗浄手段は、アルカリ水溶液処理工程によって基板2のレジストに施されたアルカリ水溶液をすすぐ手段である。以下、この工程を洗浄手段という。この形態1では、図1に示すように、基板2を洗浄するための純水タンク10や洗浄水を送るためのポンプ11を備えている。

【0037】次に、基板のレジスト除去方法(処理工程)について、詳述する。先ず、加熱手段としての平板ヒータ4によって基板2のレジストを所要の温度まで加熱する(加熱処理工程)。尚、この工程においては、予

め、湿潤化手段7としての加湿器の処理液16やオゾンガス供給手段を構成する送気管8bや送気管8c及びヘッダ5等を加熱して所要の温度に安定化させておく。

【0038】次に、基板2のレジストが上記の加熱処理工程によって所要温度に安定した後、オゾンガス供給手段のヘッダ5から、湿度を同伴させたオゾンガスを基板2のレジストに噴霧する(オゾンガス処理工程)。ここで、オゾンガスの湿度は、処理液16の温度における飽和蒸気相当が最適であり、処理液16の温度を変化させることでオゾンガスに同伴させる蒸気量即ち湿度が制御される。そして、基板2のレジストにオゾンガスを所要時間の接触させることによって、レジストの成分が分解されるのを待って、オゾンガスの供給を停止する。

【0039】次に、基板2を処理室1から取り出して、紫外線照射装置(図3、図4)に移し、当該装置内において、基板2に対して加熱することも可能な紫外線照射手段としての紫外線ランプ20で所要時間、即ち、基板2のレジストの成分がアルカリ水溶液に可溶になるまで、紫外線を照射する(紫外線処理工程)。この紫外線処理工程を終えた基板2は、再び、処理室1に戻される。

【0040】次に、処理室1に戻されて基台2、この例では平板ヒータ4の上に固定された基板2に、アルカリ水溶液を施して、基板2のレジストを除去する(アルカリ水溶液処理手段)。即ち、アルカリ水溶液供給手段のポンプ19を動作させて、アルカリ水溶液タンク18からアルカリ水溶液を送液管8aを介して、所要量を基板2のレジストに塗布した後、一定時間の経過を待つ。

【0041】次に、洗浄手段を構成するポンプ11を動作させて、純水タンク10から純水を供給し、基板2表面を洗浄即ちリンスする(洗浄処理工程)。

【0042】最後に、乾燥手段としての窒素ガス供給装置(非図示)により、処理室1内に窒素ガスを供給して、当該基板2の表面を充分に乾燥させる(乾燥処理工程)。

【0043】以上の各工程を経て、基板2のレジストが除去される。尚、この基板2のレジスト除去方法による処理工程では、先にオゾンガス処理工程を行った後に紫外線処理工程を行っているが、先に紫外線処理工程を行った後にオゾンガス処理工程を行ってもよい。

【0044】次に、レジストとオゾン(オゾンガス)、及びレジストと紫外線との反応機構、更にアルカリ水溶液の作用について詳述する。先ず、レジストとオゾンとの反応機構について説明する。レジストを含め高分子材料は、オゾンにより、高分子の主鎖が切断され低分子量化すると共に、末端部が酸化されカルボン酸構造に変化する。レジストを水により溶解除去しようとする場合には、或る程度の低分子量の状態まで分解させ且つカルボン酸構造にまで変化させないと、水で溶解除去できない。従って、この実施の形態において、仮に、紫外線処

理工程を行わず、オゾンガス処理工程のみを行った場合には、この状態の分子まで変化させるのに長時間を要するため、レジスト除去速度が極めて遅くなってしまふ。

【0045】次に、レジストと紫外線との反応機構について説明する。レジストがいわゆるノボラック系ポジ型レジストの場合、レジストはノボラック樹脂と溶解抑制剤（ナフトキノンジアジド）との混合物から成る。このレジストに紫外線を照射すると、溶解抑制剤のナフトキノンジアジドが直ちにインデンカルボン酸に変化して、レジスト全体がアルカリ水溶液に可溶となる。尚、レジストに含まれる今一つの成分であるノボラック樹脂は元々からアルカリ水溶液に可溶である。

【0046】しかし、この場合、アルカリ水溶液の代わりに水を用いると、レジストは溶解できなくなり、レジスト除去ができない。これは、水では元々のノボラック樹脂を溶解できないのと、生成したインデンカルボン酸も比較的分子量の大きなカルボン酸のため溶解できないという2点の理由による。

【0047】照射される紫外線の波長は、レジストの溶解抑制剤がg線に感光して分解する構造ならば、g線（436nm）を中心に発生する高圧水銀ランプを使用する。他方、レジストがi線に感光して分解する構造ならば、i線（365nm）を中心に発生する高圧水銀ランプを使用する。

【0048】次に、レジストがエキシマレーザ用レジストの場合について説明する。エキシマレーザ用レジストの大部分は化学増幅型レジストであるが、この場合は、それぞれのレジストに含まれる酸発生剤に対応する遠紫外線KrF（248nm）、ArF（193nm）、F₂（157nm）等をレジストに照射する。この照射によって、レジストに含まれる成分の酸発生剤から酸が発生し、更に、レジストを加熱することにより、この酸がレジスト膜内を拡散し、ベース樹脂の溶解抑制基（tert-ブトキシカルボニル基等）をアルカリ水溶液に可溶なフェノール基やカルボン酸基に変化させる。この結果、元々アルカリ水溶液に不溶であったレジストが、アルカリ水溶液に可溶なレジストに変化する。尚、この場合も、アルカリ水溶液の代わりに水を用いると、レジストは溶解せず、レジスト除去は不可能となる。

【0049】次に、この実施の形態1のように、アルカリ水溶液を用いた場合でも、レジストに紫外線（紫外線処理工程）のみならずオゾン処理（オゾンガス処理工程）をも行う理由について説明する。微細パターン製造工程において、レジストの中には、RIEによる乾式エッチングや不純物元素の拡散やイオン注入プロセスを経由したレジスト等が存在する。このようなレジストは、元々のレジストに比較して、レジストが架橋、硬化してベース樹脂自身が高分子量化しているため、紫外線照射によって、ベース樹脂の一部がアルカリ水溶液に溶解する化学構造（カルボン酸やフェノール構造）に変化して

も、全体としては非常に大きな分子のため、アルカリ水溶液でも溶解しない。従って、オゾンガス処理工程によって、ベース樹脂の主鎖を切断し、レジストの分子量を小さくすることが必要であり、これによって、アルカリ水溶液に可溶となる。

【0050】次に、具体的な実施例に基づいて、この実施の形態1を説明する。

実施例1

先ず、実施例1について説明する。LCD用の微細パターン製造工程の中で、金属配線への電気的コンタクトを取るためのコンタクトホール（CH）工程を形成した後の基板のレジスト除去を行う。このCH工程は、ホールの穴が50μm程度と小さく、数もそれほど多くないため、基板上においてレジストが残っている面積は非常に大きく、基板がほとんどレジストで覆われているといえる。又、CH工程の基板は、塩素系のRIEや150℃程度のベーク工程を経由しており、レジストとしては架橋、変質しており、最もレジスト除去が難しいレジストの1つである。

【0051】このレジストとしては、ノボラック系ポジ型レジストが大部分で使用されており、この例でもノボラック系ポジ型レジストを用いた。レジストの初期膜厚は1.2μmであった。このCH工程の基板を100mm×100mmの大きさに割り、図1において、レジスト膜を上向きにして処理室1内の平板ヒータ4の上に設置し、70℃まで加熱させた（加熱処理工程）。

【0052】他方、送気管8b、送気管8c及びヘッダ5は90℃まで予め加熱させておき、それぞれの温度が90℃安定した後、90℃に加熱した純水中を通過させて加湿器（湿潤化手段7）で加湿したオゾンガス（オゾン濃度：200g/Nm³）を3L/minの速度で供給した。このオゾンガスの湿度は90℃における飽和蒸気濃度になるように調整されており、この湿潤オゾンガスを2分間基板2に作用させた（オゾンガス処理工程）。

【0053】次に、基板2を処理室1から取り出して紫外線照射装置（図3、図4）に移し、紫外線ランプ20でg線（436nm）を中心とする紫外線を照射した（紫外線処理工程）。この場合、レジストが、g線やi線レジストのようなノボラック系ポジ型レジストの場合、紫外線ランプにDeep UVカットフィルタを取りつけることにより、同時に発生する短波長の紫外線照射によりレジストが架橋しないようにした。紫外線ランプ強度は80W/cmで、ランプと基板2との距離を27cmに設定することにより、露光強度を20mW/cm²として、基板2に5秒間照射することで、レジストに対する照射量を100mJ/cm²とした。又、紫外線照射量としては、レジスト感度が50mJ/cm²であり、その2倍量を照射した。

【0054】次に、紫外線処理工程を終えた基板2を、

11

再び処理室1に戻して、アルカリ水溶液としてテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (TMAH) 2.38%水溶液を用い、これを基板2の全体に20cc塗布し、1分間基板2を静止した(アルカリ水溶液処理工程)。次に、3L/minの流量で55℃の純水を基板2に供給した(洗浄処理工程)。こうして処理した基板2を光学顕微鏡で観察したところ、レジスト(膜)は基板2上に残っておらず、完全にレジストを除去することができた。

【0055】実施例2

表1

オゾン処理時間(分間)	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3
レジスト残膜厚(μm)	1.2	1	0.5	0.2	0	0	0

【0057】オゾン処理時間が1.5分までは、レジストが一部残り、2分以降では完全に除去できた。2分まではオゾン処理時間が長いほどレジスト除去量が多い事も分かった。CH基板のレジスト除去に関しては、アルカリ水溶液の塗布量を20cc、基板静止時間を1分間にした場合は、オゾン処理時間は2分以上必要なことが分かる。

【0058】実施例3

次に、上記CH基板に対し、上記実施例1の手法で、オ

表2

アルカリ塗布量(cc)/基板静止時間(分間)	0	0.5	1	1.5
10	×	×	×	×
20	×	×	○	○
50	×	○	○	○

【0060】アルカリ水溶液は基板全体を覆うために最低限20cc塗布する必要がある。又、基板静止時間は長ければ長いほど、レジストは除去されやすい。しかし、生産の上では基板静止時間をできるだけ短くしたいので、以降、アルカリ水溶液の塗布量としては20cc、基板静止時間としては1分間とした。

【0061】実施例4～7

次に、LCD用の微細パターン製造工程の中で、異なる工程で処理した4種類の基板を評価した。基板上のレジストに、オゾン+紫外線(UV)処理(オゾンガス処理工程と紫外線処理工程)後、アルカリ水溶液でレジストを除去した結果を表3に示す。オゾン処理時間をパラメータに行い、0分間から30秒毎に5分間までの計11条件でオゾン処理時間を変え実験を行った。表の値は、レジストを完全に除去するためのオゾン処理時間である。この表においては、オゾン処理時間が短ければ短いほど良い結果ということになる。アルカリ水溶液として、塗布量を20cc、基板静止時間を1分間の一定条件で行った。レジストへの紫外線照射量は100mJ/cm²とした。

12

*次に、上記CH基板に対し、上記実施例1と同様の手法で処理した後に、基板2上のレジストの膜の残膜厚を触針式膜厚計で測定した。レジストの初期膜厚は1.2μmであった。レジストへの紫外線照射量は100mJ/cm²とした。アルカリ水溶液の塗布量を20cc、基板静止時間を1分間に固定し、オゾン処理時間のみを0分から3分間まで30秒おきに行った時の結果を表1に示す。

【0056】

*10 【表1】

※ゾン処理時間を2分間で固定し、アルカリ水溶液の塗布量及び基板静止時間をパラメータに、レジスト除去を行った結果を表2に示す。尚、基板全体で完全にレジスト除去できた場合を○、基板の一部の箇所に少しでもレジストが残った場合は×とした。レジストの初期膜厚は1.2μm程度で、レジストへの紫外線照射量は100mJ/cm²である。

【0059】

【表2】

【0062】4種類の基板は、レジストを塗布、プリベークしただけの「ベタ」基板、ゲート配線を作製した後のレジスト付きの「GE」基板、ソースドレイン配線を作製した後のレジスト付きの「SD」基板、コンタクトホール工程を作製した後のレジスト付きの「CH」基板である。ベタ基板は、表面を清浄化した基板(0.7mm厚ガラス基板)に、ポジ型フォトリソをスピンコーターによって塗布した後、プリベークを120℃で2分間行うことで、被処理物として厚さが1.2μmのレジスト膜を形成したものである。

【0063】

【表3】

表3
アルカリ水溶液の場合

	基板	オゾン+UV
実施例4	べた	オゾン処理なし
実施例5	GE	オゾン処理なし
実施例6	SD	1分間
実施例7	CH	2分間

【0064】べた基板、GE基板においてはオゾン処理する必要はなく、UV処理のみでもレジスト除去は可能である。しかしながら、SD基板やCH工程基板は、UVのみ処理ではレジスト除去できない。すべての工程のレジスト除去には、オゾン+紫外線（UV）処理を行う必要がある。

【0065】比較例1～8

上記の実施例4～7に示したような異なる工程の4種類の基板に対し、処理条件を変えて評価した。基板上のレジストに、オゾンのみで処理した後、アルカリ水溶液でレジスト除去した結果を表4に示す。基板上のレジストに、UVのみで処理した後、アルカリ水溶液でレジスト除去した結果を表5に示す。オゾンのみでの処理の場合、オゾン処理時間をパラメータに行い、0分間から30秒毎に5分間までの計11条件でオゾン処理時間を変え実験を行った。表4の値は、レジストを完全に除去するためのオゾン処理時間である。この表においては、オゾン処理時間が短ければ短いほど良い結果ということになる。尚、UVのみ照射した場合の表5の結果は、レジストを完全に除去できた時を○、できなかった時を×とした。アルカリ水溶液として、塗布量を20cc、基板静止時間を1分間の一定条件で行った。レジストへの紫外線照射量は100mJ/cm²とした。

【0066】

【表4】

表4
アルカリ水溶液の場合

	基板	オゾン
比較例1	べた	3分間
比較例2	GE	1.5分間
比較例3	SD	1.5分間
比較例4	CH	4分間

【表5】

表5
アルカリ水溶液の場合

	基板	UV
比較例5	べた	○
比較例6	GE	○
比較例7	SD	×
比較例8	CH	×

【0067】上記の表4より、オゾンのみでの処理の場合

は、オゾン処理+UV処理（表3）に比較し、すべての基板において、悪い結果（オゾン処理時間が長い）となったことが分かる。又、表5より、SD基板やCH工程基板は、UVのみの処理ではレジスト除去できないことが分かる。

【0068】次に、実施例4～7及び比較例1～8の結果をまとめる。オゾン処理+UV処理、オゾンのみ、UVのみでの処理の3種類の比較を行う（表3、表4、表5）と、オゾン処理+UV処理が最も良い結果（オゾン処理時間が短い）であった。但し、べた基板、GE基板においてはオゾン処理する必要はなく、UV処理のみでもレジスト除去は可能である。しかしながら、SD基板やCH工程基板は、UVのみ処理ではレジスト除去できない。オゾンのみでの処理では、オゾン処理+UV処理に比較し、すべての基板において、悪い結果（オゾン処理時間が長い）であった。

【0069】これによって、すべての基板に対してレジスト除去可能で、最もレジスト剥離速度が速いのは、上記3条件の中では、オゾン処理+UV処理、即ち、本発明のオゾンガス処理工程と紫外線処理工程とを含むレジスト除去方法である。

【0070】比較例9～20

次に、洗浄液として、アルカリ水溶液の代わりに水を用いた場合の評価を行った。LCD用微細パターン製造工程の異なる4種類の基板を用いた。基板上のレジストに、オゾン+紫外線（UV）処理後に水でレジストを除去した結果を表6に、又、オゾンのみでの処理後に水でレジストを除去した結果を表7に、更に、UVのみでの処理後に水でレジストを除去した結果を表8に示す。

尚、この場合、オゾン処理時間をパラメータに行い、0分間から30秒毎に5分間までの計11条件でオゾン処理時間を変えて実験を行った。表の値は、レジストを完全に除去するためのオゾン処理時間である。この表においては、オゾン処理時間が短ければ短いほど良い結果ということになる。レジストへの紫外線照射量は100mJ/cm²とした。

【0071】

【表6】

表6
水の場合

	基板	オゾン+UV
比較例9	べた	4分間

【0072】

【表7】

表7

水の場合		
	基板	オゾン
比較例13	べた	4分間
比較例14	GE	2分間
比較例15	SD	2分間
比較例16	CH	5分間

【0073】

【表8】

表8

水の場合		
	基板	UV
比較例17	べた	×
比較例18	GE	×
比較例19	SD	×
比較例20	CH	×

【0074】上記のように、洗浄に水を用いた場合、オゾン処理+UV処理、オゾンのみ、UVのみの処理の比較を行うと、オゾン処理+UV処理とオゾンのみでの処理では全く同じ結果（オゾン処理時間）であり、UV処理の効果がでない。又、UVのみ処理ではすべての基板においてレジスト除去できない。

【0075】実施例4～7及び比較例1～20の結果をまとめる。洗浄に、アルカリ水溶液を用いた場合と水を用いた場合の比較を行うと、すべての条件でアルカリ水溶液を用いた場合の方が良かった。これは、レジストがオゾンやUV照射により最終的にカルボン酸に変化するためであり、アルカリ水溶液を用いた場合は、酸-塩基中和反応（塩生成）により、生成物の溶解速度が増加することにより、レジスト除去速度が向上するためである。

【0076】実施例8

次に、半導体用レジストの中でも化学増幅型レジストを用いた基板（シリコンウエハ）のレジスト除去性を評価した。化学増幅型レジストとしては、ポリヒドロキシシレンのOH基の30%がtert-ブトキシ基で保護されたベース樹脂成分95wt%、及び酸発生剤成分5wt%から構成されたものを用いた。この化学増幅型レジストを用い、64MDRAM（最小線幅0.18μm）を作製するための微細パターン製造工程の一つであるコンタクトホール（CH）工程を形成した。CH工程はホールの穴が0.18μm程度と非常に小さく、数も多くないため、基板上においてレジストが残っている面積は非常に大きく、基板のほとんどがレジストで覆われてい

るといえる。

【0077】又、CH工程の基板は、塩素系のRIEや150℃程度のベーク工程を経由しており、レジストとしては架橋、変質しており、最もレジスト除去が難しい工程の一つである。このときレジストは、表面を清浄化したシリコンウエハに、スピンコーターによって塗布した後、プリベークを120℃、2分間行うことで、被処理物として厚さが1μmであった。化学増幅型レジストに対する紫外線照射処理に関しては、酸発生剤を予め酸

10 に変えるため、一連のオゾン処理の前に実施した。

【0078】この基板を100mm×100mmの大きさに割り、次に、紫外線ランプ20よりKrF（248nm）を中心とする遠紫外線を照射した（紫外線照射工程）。紫外線照射量としては、レジスト感度が10mJ/cm²であり、その2倍量の20mJ/cm²を照射した。同時或いは次にレジストを所要の温度例えば、100℃まで加熱する（加熱処理工程）。

【0079】図1において、レジスト（膜）を上向きにして処理室1内の平板ヒータ4の上に設置し、70℃まで加熱させた。送気管8b、送気管8c及びヘッダは90℃まで加熱し、それぞれの温度が安定した後、90℃に加熱した純水中を通過させて加湿器7で加湿したオゾンガス（オゾン濃度：200g/Nm³）を3L/minの速度で供給した。このオゾンガス中の湿度は90℃における飽和蒸気濃度になるように調整して2分間基板2に施した（オゾンガス処理工程）。

【0080】その後、アルカリ水溶液を基板全体に20cc塗布し、1分間基板2を静止し（アルカリ水溶液処理工程）、更に、その後3L/minの流量で55℃の純水を基板2に供給した（洗浄処理工程）。以上のように処理した基板を光学顕微鏡で観察したところ、レジスト（膜）は基板上に残っておらず、完全にレジストを除去することができた。

【0081】比較例21

比較例21として、実施例8の洗浄をアルカリ水溶液の代わりに水を用いた。この場合は、レジスト除去するのに、オゾン処理が4分間必要であった。

【0082】実施例9

次に、64MDRAMを形成する工程のうち、CH工程以外で化学増幅型レジストが用いられているその他の工程に関して、レジスト除去性を評価した。化学増幅型レジストとしては、実施例8と同じレジストである。紫外線照射処理に関しては、一連のオゾン処理の前に実施した。評価の方法は、実施例8と同じであるが、オゾン処理時間はそれぞれの工程によって異なる値であった。この結果、レジストとして化学増幅型レジストを用いた場合も、LCD用レジストと同様の結果が得られ、オゾン処理+UV処理、その後のアルカリ水溶液処理により、レジストはあらゆる工程を経由したものに対し、完全に除去された。

【0083】実施の形態2。実施の形態2は、上記実施の形態1が比較的小型の基板2のレジスト除去を対象としたのに対し、実際のLCD用基板や半導体用基板として8インチのシリコンウエハ等の比較的基板サイズの大きな大型基板のレジスト除去装置の構成である。以下、これを図5に基づいて説明する。図5はレジスト除去装置の構成を示す概念図、図6は紫外線照射装置の拡大図である。

【0084】図5において、符号50は紫外線処理工程として、図示されていない加熱手段が装備され且つ紫外線照射手段としての紫外線ランプ20が装備されたライン領域、51は加熱処理工程として、図示されていない加熱装置が装備されたライン領域、52はオゾンガス処理工程として、オゾン供給手段を構成するヘッダ56が装備されたライン領域、53はアルカリ水溶液処理工程と洗浄処理工程とが行われるライン領域、54は乾燥処理工程として、図示されていない乾燥手段が装備されたライン領域である。レジストが除去される基板2は、紫外線処理工程のライン領域50から乾燥処理工程のライン領域54までの一連のライン上を、搬送手段としてのローラ55によって一方向(図の左から右に)連続的に搬送されながら処理されて行く。

【0085】上記の各工程における処理内容は、上記実施の形態1において説明した相応する工程の処理内容と同様であるので、相違する点を次に説明する。尚、上記実施の形態1と同じ符号及び同じ用語は同じ内容である。まず、紫外線処理工程(50)において、ここでは、基板2に紫外線を所要量照射するが、その照射量は、例えば、レジストの感度の2倍の照射量とする。次に、加熱処理工程(51)で所定の温度まで加熱される。次に、オゾンガス処理工程(52)において、ここに装備されているヘッダ56は、基板2の搬送方向と直行する方向の長さ、即ち基板の2幅にそう奉する長さを持つヘッダ56が配設されており、このヘッダ6からオゾンガスが基板2のレジストに噴射される。

【0086】次に、アルカリ水溶液処理工程と洗浄処理工程(53)において、ポンプ19の作動によりタンク18からアルカリ水溶液100ccが基板2のレジストに塗布され、塗布されたままの基板2を1分間静止させてから、図示されていない洗浄手段から純水が供給されて、基板2の表面が洗浄(リンス)される。最後に、乾燥処理工程(54)において、洗浄された基板2が窒素ガスの供給によりその表面が乾燥される。

【0087】尚、上記のヘッダ56の開口部は、例えば、スリット状のノズル、或いは、微小穴を多数空けたノズルを用いて構成するとよい。又、この場合、スリット状ノズルの開口幅は0.1~1mmの範囲が適当である。他方、穴を多数空けたノズルの場合には、直径0.1~1mmの穴を10mm間隔以下で多数並べることが望ましい。

【0088】この実施の形態2によれば、特にLCD等の大型基板のレジスト除去処理に有効である。勿論、基板の大小に拘わらず、レジスト除去処理工程を連続的に効率よく行うことができる。

【0089】この実施の形態2のレジスト除去装置で評価した結果、基板2のレジストはLCD用レジストに関しても半導体用レジストに関しても、基板2の全面にわたって完全に除去することができた。

【0090】尚、この実施の形態2では、加熱処理工程(51)やオゾンガス処理工程(52)の前に紫外線処理工程(50)を設置しているが、上記実施の形態1と同様に、これらの工程の後に設置した構成としてもよい。この構成によるレジスト除去装置で評価した結果、基板2のレジストはLCD用レジストに関しても半導体用レジストに関しても、上記と同様に、基板2の全面にわたって完全に除去することができた。

【0091】

【発明の効果】請求項1乃至請求項8の発明によれば、何れも、基板上のレジストにオゾンガス処理と紫外線処理とを行った後に、アルカリ水溶液処理を行うことにより、基板のレジストを高速にて効率よく除去することができる。しかも、環境に優しいオゾンを用いながら、紫外線照射後、アルカリ水溶液を用いたレジスト除去方法において、乾式エッチングや高温のベーク工程を経由したレジストに対してはもとより、あらゆる工程を経由した基板に対しても、レジストを高速にて効率よく除去することができる。

【0092】請求項2及び請求項6によれば、オゾンガスを効率よくレジストに接触させることができ、オゾンの酸化作用によるレジスト成分への作用を効率化させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施の形態1のレジスト除去装置の構成を示す概念図である。

【図2】 実施の形態1の湿潤化手段の構成を示す概念図である。

【図3】 実施の形態1の紫外線照射装置の正面図である。

【図4】 実施の形態1の紫外線照射装置の側面図である。

【図5】 実施の形態2のレジスト除去装置の構成を示す概念図である。

【図6】 紫外線照射装置の拡大図である。

【図7】 従来の装置の構成を示す概念図である。

【図8】 従来の別の装置の構成を示す概念図である。

【符号の説明】

1 処理室、2 基板、3 基板台、4 平板ヒータ(加熱手段)、5 ヘッダ(オゾンガス供給手段)、6 オゾンガス発生器(オゾンガス供給手段)、7 加湿器(湿潤化手段)、10 純水タンク(洗浄処理手段)、11

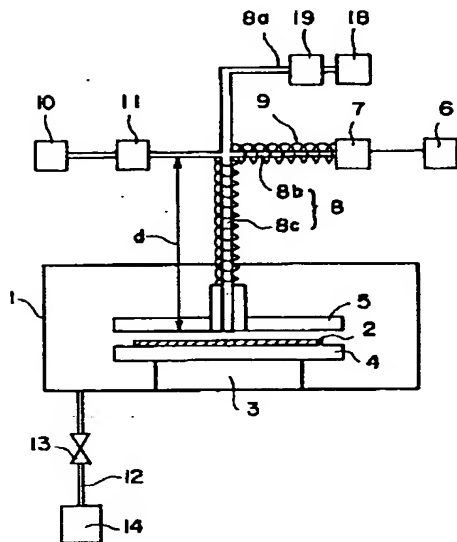
19

20

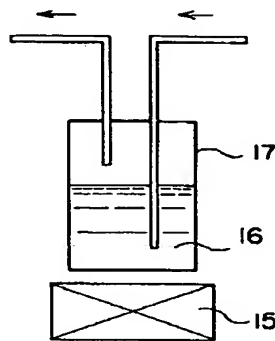
ポンプ（洗浄処理手段）、17 バブリングボトル（湿潤化手段）、18 アルカリ水溶液タンク（アルカリ水溶液処理手段）、19 ポンプ（アルカリ水溶液処理手段）、20 紫外線ランプ（紫外線処理手段）、50 紫外線処理工程（ライン領域）、51 加熱処理工程*

*（ライン領域）52 オゾンガス処理工程（ライン領域）、53 アルカリ水溶液処理工程及び洗浄処理工程（ライン領域）、54 乾燥処理工程（ライン領域）、55 ロータ（搬送手段）、56 ヘッダ。

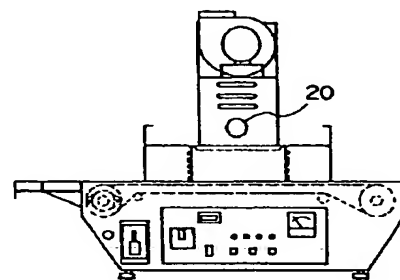
【図1】



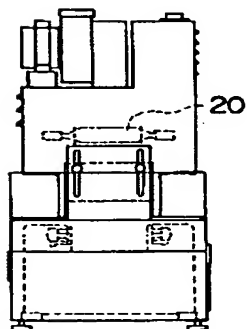
【図2】



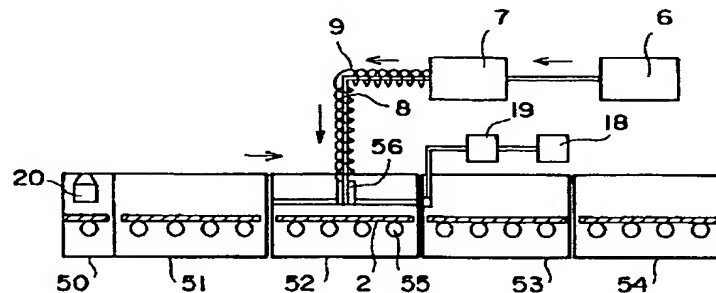
【図3】



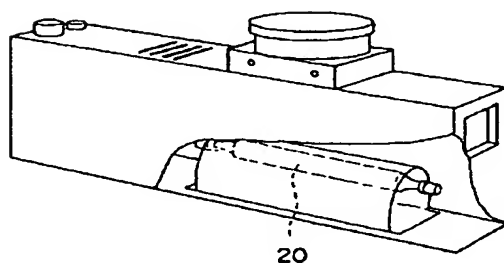
【図4】



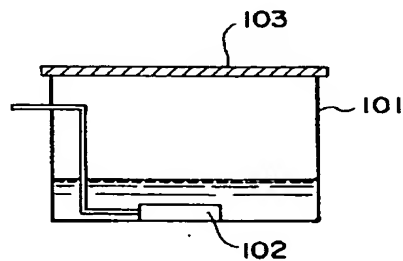
【図5】



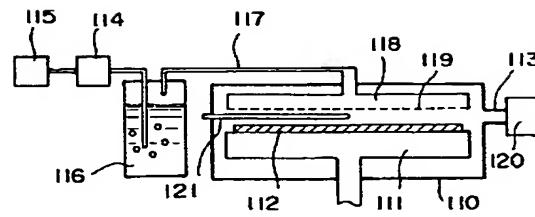
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

F ターム(参考) 2H096 AA25 AA26 BA09 EA02 EA06
EA07 EA08 LA03 LA06
5F004 AA09 BA19 DA27 DB26 EA10
EA34
5F043 CC14 DD10 GG10
5F046 MA02 MA03 MA04 MA05 MA10
MA13 MA17

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.